

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-129417

出 願 人

Applicant (s):

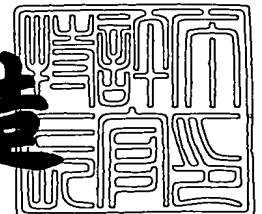
昭和電工株式会社



2001年 4月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3027447

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H110341

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 21/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
総合研究所川崎研究室内

【氏名】 大野 博基

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
総合研究所川崎研究室内

【氏名】 加賀 一有

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
川崎生産・技術統括部内

【氏名】 大井 敏夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社  
川崎生産・技術統括部内

【氏名】 館 龍一

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094237

【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

【氏名又は名称】 矢口 平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702281

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素化合物濃度の測定方法、測定装置及びフッ素化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 混合ガス中に含まれる少なくとも 1 種のハイドロフルオロカーボンの濃度を赤外分光法を用いて測定することを特徴とするハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【請求項 2】 前記混合ガス中のハイドロフルオロカーボンの濃度が 8 モルパーセント以下である請求項 1 に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

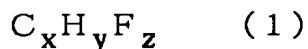
【請求項 3】 前記混合ガスがパーフルオロカーボン、フッ化水素及び／またはフッ素ガスを含むガスであり、パーフルオロカーボン及び／またはフッ化水素の濃度を赤外分光法を用いて同時に測定する請求項 1 または 2 に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【請求項 4】 前記混合ガスがパーフルオロカーボン及び／またはフッ化水素に富むものである請求項 3 に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【請求項 5】 測定セルを加熱することによって測定セル表面にガスが凝縮することを防止する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【請求項 6】 ガス濃度測定後、加熱された測定セルにパージガスを導入し、測定セル表面のフッ化水素を除去する請求項 5 に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【請求項 7】 前記ハイドロフルオロカーボンが、一般式 (1)



(式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$  であり、かつ  $2x + 2 = y + z$  を満たす整数である。) で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【請求項 8】 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及び／またはペンタフルオロエタンであり、それぞれ測定波数として $2900\text{cm}^{-1}$ ～ $3100\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いて濃度を測定する請求項 1～7 のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【請求項 9】 前記パーフルオロカーボンがテトラフルオロメタン及び／またはヘキサフルオロエタンであり、それぞれ測定波数として $1000\text{cm}^{-1}$ ～ $2700\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いて濃度を測定する請求項 3～8 のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【請求項 10】 測定波数として $3600\text{cm}^{-1}$ ～ $4300\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いて混合ガス中のフッ化水素の濃度を測定する請求項 3～9 のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

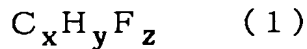
【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれかに記載の混合ガス中に含まれるハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法に用いる装置において、加熱手段を備えた測定セルと、パーフルオロカーボンの製造ラインから反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管とパージガス導入管に連結されて反応ガス及びパージガスを前記測定セルに導入する量を調整または切り替えることを行うことができるガス導入用自動調整切り替えバルブと、赤外分光光度計と、検量線を内蔵したデータ処理装置と、を備えていることを特徴とするハイドロフルオロカーボンの濃度の測定装置。

【請求項 12】 前記測定セルの赤外線が透過する光学窓がフッ化カルシウム製である請求項 11 に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定装置。

【請求項 13】 ハイドロフルオロカーボンとフッ素ガスを気相で反応させてパーフルオロカーボンを製造する方法において、請求項 1～10 のいずれかに記載の測定方法を用いてハイドロフルオロカーボンの濃度を調整することを特徴とするパーフルオロカーボンの製造方法。

【請求項 14】 前記ハイドロフルオロカーボンの濃度を 8 モルパーセント以下に調整する請求項 13 に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

【請求項 15】 前記ハイドロフルオロカーボンが、一般式 (1)



(式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、かつ  $2x + 2 = y + z$  を満たす整数である。) で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも 1 種である請求項 13 または 14 に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

【請求項 16】 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及びペンタフルオロエタンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 15 に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、混合ガス中に含まれるハイドロフルオロカーボンの濃度を赤外分光法を用いて測定する方法、装置及びそれを用いるパーフルオロカーボンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

パーフルオロカーボン類、例えばテトラフルオロメタンやヘキサフルオロエタンは、半導体デバイス製造プロセスのエッチングガスまたはクリーニングガスとして使用される。これらのパーフルオロカーボン類の製造方法に関しては、従来から様々な方法が提案されている。

【0003】

例えば、テトラフルオロメタン（以下「 $FC-14$ 」または「 $CF_4$ 」という。）の場合、

(1) 四塩化炭素を触媒の存在下でフッ化水素（以下「 $HF$ 」という。）と反応させる方法（特公昭 43-10601 号公報）、

(2) ジクロロジフルオロメタン ( $CCl_2F_2$ ) やクロロトリフルオロメタン ( $CClF_3$ ) を触媒の存在下で  $HF$  と反応させる方法（特公昭 42-3004 号公報、特公昭 62-10211 号公報）、

(3) トリフルオロメタン ( $\text{CHF}_3$ ) をフッ素ガス (以下「 $\text{F}_2$ 」という。) と反応させる方法 (GB-1116920)、

(4)  $\text{BrF}_3$  や  $\text{IF}_5$  の中で炭素 (C) を  $\text{F}_2$  と反応させる方法 (特開昭 58-162536 号公報)、

(5) 四フッ化エチレン ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) と  $\text{CO}_2$  とを高温で熱分解する方法 (米国特許 4365102 号公報) 等がある。

#### 【0004】

また、例えば、ヘキサフルオロエタン (以下「FC-116」または「 $\text{CF}_3\text{CF}_3$ 」という。) の場合、

(6) エタン及び／またはエチレンを原料とする電解フッ素化方法、

(7) 四フッ化エチレンなどを熱分解する方法、

(8) アセチレン、エチレン及び／またはエタン等を金属フッ化物を用いてフッ素化する方法、

(9) ジクロロテトラフルオロエタンやクロロペンタフルオロエタン等を触媒の存在下で  $\text{HF}$  を用いてフッ素化する方法、

(10) エタン等と  $\text{F}_2$  を反応させる方法、  
等がある。

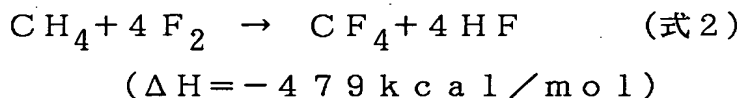
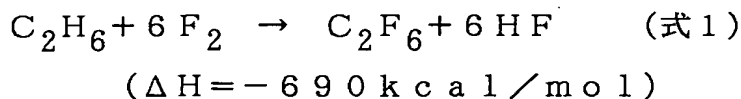
#### 【0005】

上記 (1)、(2) または (9) の方法は副生物として大量の塩酸を生じ、しかも高温を必要とする。(5) または (7) の方法は分解温度が高温を必要とし、しかも収率が低い。(6) の方法は副反応が多く、生成物の分離や精製に問題がある。また (8) の方法は金属フッ化物の  $\text{F}_2$  による再生が必要であり、フッ素の消費量が多い等の問題がある。

#### 【0006】

(3) または (10) の  $\text{F}_2$  を用いる直接フッ素化法は、極めて反応性に富む  $\text{F}_2$  を用いるため、基質である有機化合物と  $\text{F}_2$  との爆発や腐食等の危険があり、さらには発熱による C-C 結合の切断や重合、または炭素の生成、堆積等による急激な反応や爆発等の副反応も危険である。例えば直鎖の炭化水素と  $\text{F}_2$  を使用し直接フッ素化法によりパーフルオロ化合物を生成する場合、次のような非常に

大きな反応熱を伴う。



【0007】

これら問題点を解決するために種々の方法が検討されており、例えば

(1) ジェットリアクターによりエタンと $\text{F}_2$ を反応させ $\text{FC}-14$ や $\text{FC}-116$ を得る方法：希釈ガスに窒素使用（J. Amer. Chem. Soc., 77, 3307 (1955)、J. Amer. Chem. Soc., 82, 5827 (1960)）、

(2) 多孔質のアルミナ管を持つ反応器で $\text{C}-\text{H}$ を $\text{F}_2$ でフッ素化する方法（EP 31519号公報）、

(3) 多孔質の金属管を持つ反応器（二重管構造）で、希釈ガスの存在下に、直鎖の炭化水素を $\text{F}_2$ でフッ素化する方法：希釈ガスとして $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 使用（EP 32210号公報）、

(4) 飽和または不飽和炭化水素または部分的にフッ素化された炭化水素に $\text{F}_2$ を反応させてハイドロフルオロカーบอนを製造する方法（米国特許5406008号公報）、あるいはアルケンと $\text{F}_2$ を吸着含有する炭素とからフッ素化アルケンを製造する方法（特開平2-207052号公報）、

等が知られている。

しかしながらこれらの方法は、安全かつ効率よくパーフルオロカーบอนを製造するという目的に対しては、必ずしも満足できる方法ではなかった。

【0008】

また、(5) ハイドロフルオロカーボン類と $\text{F}_2$ とを、気相で希釈ガスの存在下にて、高められた温度で反応させる方法（特開平9-241186号公報、特開平9-241187号公報）が提案されている。これらの方法では、希釈ガスを用いて反応器入口のハイドロフルオロカーボン類の濃度を8モルパーセント以下の範囲とし、高められた温度で $\text{F}_2$ と反応させることにより、安全かつ効率よ



くパーフルオロカーบอนを製造する方法が示されている。

【0009】

これまでに示したような直接フッ素化反応を安全に行うためには、反応器入口のハイドロフルオロカーボン類の濃度を正確かつ迅速に分析し制御する必要がある。従来、反応器入口ガス流中のハイドロフルオロカーボン類の定量方法としては、混合ガスの一部を抜き取り、ヨウ化カリウム溶液にて洗浄した後に、(1) 洗液の一部を分取してヨウ素還元滴定や中和滴定を実施することによりHFやF<sub>2</sub>等の酸性ガス成分を定量し、(2) 洗浄後のガスをガスクロマトグラフィーにて分析することにより、ハイドロフルオロカーボン類、パーフルオロカーボン類及びその他微量ガス成分の定量を実施する方法が一般的であった。

【0010】

しかしながらこの分析方法においては、混合ガスを抜き取る作業の開始から分析結果が出るまで時間がかかり、反応を制御するためには充分な方法ではなかった。また、ガスを抜き取る作業、ヨウ素還元滴定や中和滴定は、手作業で実施せざるを得ず、危険な腐食性ガスであるHFやF<sub>2</sub>を含んだ物質を作業者が取扱うことが避けられないという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような背景の下になされたものであって、ハイドロフルオロカーボンとF<sub>2</sub>を反応させる直接フッ素化反応を用いてパーフルオロカーบอนを製造する方法において、混合ガス流中のハイドロフルオロカーボン類の濃度を、安全かつ短時間で分析する方法を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスを反応させパーフルオロカーボン類を製造する方法において、混合ガス流の一部を測定セル中に導入し、赤外分光法を用いて測定することにより、混合ガス流中に含まれるハイドロフルオロカーボン類の濃度を定量できることを見出し本発明を完成するに至った。本発明は以下の(1)～(16)

に示される混合ガス中のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法、測定装置及びフッ素化合物の製造方法である。

【0013】

(1) 混合ガス中に含まれる少なくとも1種のハイドロフルオロカーボンの濃度を赤外分光法を用いて測定することを特徴とするハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(2) 前記混合ガス中のハイドロフルオロカーボンの濃度が8モルパーセント以下である上記(1)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(3) 前記混合ガスがパーフルオロカーボン、フッ化水素及び／またはフッ素ガスを含むガスであり、パーフルオロカーボン及び／またはフッ化水素の濃度を赤外分光法を用いて同時に測定する上記(1)または(2)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

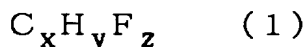
(4) 前記混合ガスがパーフルオロカーボン及び／またはフッ化水素に富むものである上記(3)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(5) 測定セルを加熱することによって測定セル表面にガスが凝縮することを防止する上記(1)～(4)のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【0014】

(6) ガス濃度測定後、加熱された測定セルにパージガスを導入し、測定セル表面のフッ化水素を除去する上記(5)に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(7) 前記ハイドロフルオロカーボンが、一般式(1)



(式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、かつ $2x + 2 = y + z$ を満たす整数である。)で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種である上記(1)～(6)のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

(8) 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及び／またはペンタフルオロエタンであり、それぞれ測定

波数として $2900\text{cm}^{-1}\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いて濃度を測定する上記（１）～（７）のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

（９）前記パーフルオロカーボンがテトラフルオロメタン及び／またはヘキサフルオロエタンであり、それぞれ測定波数として $1000\text{cm}^{-1}\sim 2700\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いて濃度を測定する上記（３）～（８）のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

（１０）測定波数として $3600\text{cm}^{-1}\sim 4300\text{cm}^{-1}$ の範囲にある波数を用いて混合ガス中のフッ化水素の濃度を測定する上記（３）～（９）のいずれかに記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法。

【0015】

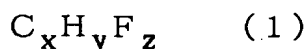
（１１）上記（１）～（１０）のいずれかに記載の混合ガス中に含まれるハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法に用いる装置において、加熱手段を備えた測定セルと、パーフルオロカーボンの製造ラインから反応ガスの一部を採取する導入管と、前記導入管とパージガス導入管に連結されて反応ガス及びパージガスを前記測定セルに導入する量を調整または切り替えることができるガス導入用自動調整切り替えバルブと、赤外分光光度計と、検量線を内蔵したデータ処理装置と、を備えていることを特徴とするハイドロフルオロカーボンの濃度の測定装置。

（１２）前記測定セルの赤外線が透過する光学窓がフッ化カルシウム製である上記（１１）に記載のハイドロフルオロカーボンの濃度の測定装置。

（１３）ハイドロフルオロカーボンとフッ素ガスを気相で反応させてパーフルオロカーボンを製造する方法において、上記（１）～（１０）のいずれかに記載の測定方法を用いてハイドロフルオロカーボンの濃度を調整することを特徴とするパーフルオロカーボンの製造方法。

（１４）前記ハイドロフルオロカーボンの濃度を８モルパーセント以下に調整する上記（１３）に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

（１５）前記ハイドロフルオロカーボンが、一般式（１）



（式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、

かつ  $2x + 2 = y + z$  を満たす整数である。) で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種である上記(13)または(14)に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

(16) 前記ハイドロフルオロカーボンがトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及びペンタフルオロエタンからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(15)に記載のパーフルオロカーボンの製造方法。

#### 【0016】

すなわち、本発明は「混合ガス中に含まれる少なくとも1種のハイドロフルオロカーボンの濃度を赤外分光法を用いて測定するハイドロフルオロカーボンの濃度の測定方法」、「前記測定方法に用いる装置」及び「前記測定方法を用いてハイドロフルオロカーボンの濃度を調製するパーフルオロカーボンの製造方法」である。

#### 【0017】

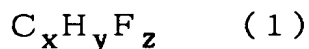
##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明は、ハイドロフルオロカーボンとフッ素ガスを反応させる直接フッ素化反応を用いてパーフルオロカーボンを製造する方法において、混合ガス中に含まれる少なくとも1種のハイドロフルオロカーボンの濃度を赤外分光法を用いて測定することを特徴とする。混合ガス中にはハイドロフルオロカーボンの他に、少なくとも1種のパーフルオロカーボン、フッ化水素及びフッ素ガスが含まれていてもよく、パーフルオロカーボン及びフッ化水素もハイドロフルオロカーボンと同様、赤外分光法を用いて同時に測定することができる。

#### 【0018】

ハイドロフルオロカーボンは、下記一般式(1)



(式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$  であり、かつ  $2x + 2 = y + z$  を満たす整数である。) で表されるハイドロフルオロカーボンの少なくとも1種である。好ましくは、トリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及び／またはペンタフルオロエタンである。

## 【 0 0 1 9 】

パーフルオロカーボンは、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン及びオクタフルオロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であり、好ましくはテトラフルオロメタン及び／またはヘキサフルオロエタンである。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の測定方法においては、ハイドロフルオロカーボンの濃度は、HF、パーフルオロカーボンと共に任意の割合をとることができる。しかしながら、前述したように有機化合物とF<sub>2</sub>との反応は非常に大きな反応熱を伴うため、反応基質であるハイドロフルオロカーボン類はフッ素に接触すると燃焼あるいは爆発する危険がある。例を挙げると、ハイドロフルオロカーボン類とF<sub>2</sub>の爆発範囲は、ペンタフルオロエタンでは約6%、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンでは約4%の下限值であることが知られており、安全に反応を進行させるためにその混合組成は限定される。

## 【 0 0 2 1 】

混合ガスを測定セル中に導入する方法としては、反応ガスを連続的に導入する方法、切換えバルブを用いて連続的に反応装置より抜き取る方法が望ましい。測定セルは、分析時間短縮を目的として、2系列以上備えられていてもよい。切り替えバルブを切り替える方法としては任意の方法が取りうるが、電氣的駆動力または空気圧式駆動力を利用した自動切換えバルブがより好ましい。これらの切り替えバルブは、切り替えプログラムを内蔵した制御機器により、その切り替えのタイミングを制御されてもよい。切り替えバルブ、測定セルまでガスを導入する導入配管および測定セルは、混合ガスの凝縮を避けるため加熱されることが好ましい。その温度範囲は好ましくは20℃以上であり、より好ましくは30℃以上がよい。また、分析に使用されていない配管及び測定セルは、清浄な乾燥ガスによるパージまたは混合ガスによる予備的な置換が行われてもよい。

## 【 0 0 2 2 】

混合ガス中に含まれる各ガス成分を赤外分光法を用いて測定する際の波長は、ガスの成分により異なり、それぞれ好ましい波長を選択することができる。ハイドロフルオロカーボンは、C-H伸縮振動と考えられる2900cm<sup>-1</sup>～3100cm<sup>-1</sup>の範

囲から選ばれる波数を用いることができ、例えば、トリフルオロメタンの濃度を測定する場合は、 $3033\text{cm}^{-1}\sim 3037\text{cm}^{-1}$ の波長を用いることができ、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの場合は、 $2981\text{cm}^{-1}\sim 2986\text{cm}^{-1}$ または $3011\text{cm}^{-1}\sim 3014\text{cm}^{-1}$ 、ペンタフルオロエタンの場合は、 $2996\text{cm}^{-1}\sim 3006\text{cm}^{-1}$ の波長を用いることができるが、これらの波長に限定されるものではない。

## 【 0 0 2 3 】

パーフルオロカーボン、C-F伸縮または変角振動と考えられる $11000\text{cm}^{-1}\sim 2700\text{cm}^{-1}$ の範囲から選ばれる波数を用いることができる。例えば、テトラフルオロメタンの濃度を測定する場合は、 $1500\text{cm}^{-1}\sim 1535\text{cm}^{-1}$ 、 $1535\text{cm}^{-1}\sim 1540\text{cm}^{-1}$ 、 $1540\text{cm}^{-1}\sim 1585\text{cm}^{-1}$ 、 $2120\text{cm}^{-1}\sim 2150\text{cm}^{-1}$ 、 $2150\text{cm}^{-1}\sim 2210\text{cm}^{-1}$ 等の範囲の波長を用いることができ、ヘキサフルオロエタンの場合は、 $1420\text{cm}^{-1}\sim 1490\text{cm}^{-1}$ 、 $1570\text{cm}^{-1}\sim 1670\text{cm}^{-1}$ 、 $2030\text{cm}^{-1}\sim 2080\text{cm}^{-1}$ 、 $2300\text{cm}^{-1}\sim 2380\text{cm}^{-1}$ 、 $2630\text{cm}^{-1}\sim 2690\text{cm}^{-1}$ 等の範囲の波長を用いることができるが、これらの波長に限定されるものではない。

## 【 0 0 2 4 】

また同様に混合ガス中のフッ化水素の濃度を測定するには、 $3600\text{cm}^{-1}\sim 4300\text{cm}^{-1}$ の範囲から選ばれる波数を用いることができる。例えば、 $4160\text{cm}^{-1}\sim 4190\text{cm}^{-1}$ 、 $4190\text{cm}^{-1}\sim 4220\text{cm}^{-1}$ 、 $4220\text{cm}^{-1}\sim 4240\text{cm}^{-1}$ 、 $4245\text{cm}^{-1}\sim 4270\text{cm}^{-1}$ 、 $4270\text{cm}^{-1}\sim 4290\text{cm}^{-1}$ 等の範囲の波長を用いることができるが、これらの波長に限定されるものではない。

## 【 0 0 2 5 】

次に本発明の測定装置について説明する。

図1は本発明の実施形態の1つを示す分析装置概略図である。7は加熱手段を備えた測定セル、6はパーフルオロカーボンの製造ラインから反応ガスの一部を採取する導入管1と、前記導入管1とパージガス導入管2に連結されて反応ガス及びパージガスを前記測定セル7に導入するように接続されたガス導入用自動調整切り替えバルブであり、8は赤外測定装置を示している。3は測定セル7へ反応ガス及びパージガスを導入する導入管であり、4は測定セル7に導入されたガスの排出管である。

## 【 0 0 2 6 】

反応ガス及びパージガスは自動切り替えバルブ 6 の設定を変更することにより、測定セル 7 に導入され、排出ガスは排出管 4 を通り、除害ライン 5 を通して系外に排出される。反応ガス成分の濃度を測定する際は、測定セル中の反応ガスが一定の濃度になるまでガスを流し、セルの入り口と出口を閉じてガスを封入する。測定終了後は、パージガスを十分に流すことによって測定セル表面に凝縮したガス成分を除去することが好ましいが、測定セル中の反応ガスが一定の濃度になるまで反応ガスを流した後にガスを封入して次の測定を行なってもよい。いずれにしても測定セルは 2 0 ℃ 以上に加熱しておくことが好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の測定装置として、自動切換えバルブ 6、ガス配管 1 ～ 5 及び測定セルは H F 及び F<sub>2</sub> に対し耐蝕性のあるものが好ましい。金属材料としては、S U S、モネル、インコネル等が好ましく、光学系材料（測定セルの窓材）としては、分析に使用する赤外波長光を透過する金属ハロゲン化合物が好ましい。金属ハロゲン化合物は、例えば、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウムが挙げられるが、好ましくはフッ化カルシウムを用いるのがよい。

## 【 0 0 2 8 】

また、赤外分光光度計はフーリエ変換式赤外分光光度計が好ましい。データ処理装置は検量線を内蔵し、分析計の測定結果よりハイドロフルオロカーボン類、パーフルオロカーボン類及び／またはフッ化水素の定量を行うが、定量結果を電気的信号に変換し、他の表示装置に結果を表示させることのできる機能を備えた装置であってもよい。

## 【 0 0 2 9 】

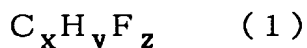
次に、本発明の測定方法を用いてハイドロフルオロカーボンの濃度を調製してパーフルオロカーボンを製造する方法について説明する。

図 2 は本発明の実施形態の 1 つを示すフッ素化合物の製造フロー概略図である。この実施形態では、2 つの反応帯を有する製造プラントで 1 種または異なる 2 種の化合物を製造するフローを示している。先ず、図 2 において、1 1 は第一反

応帯であり、14から供給されるフッ素ガスと15から供給されるハイドロフルオロカーบอนを反応させる。12は第二反応帯であり、第一反応帯で生成した反応ガスを希釈ガスとして用い、18から供給されるフッ素ガスと19から供給されるハイドロフルオロカーบอนを反応させる。21は第二反応帯の出口ガスであり、この一部23は蒸留、精製工程へ導かれるガスとなり、残部22は希釈ガスとして、第一反応帯及び／または第二反応帯の希釈ガスとして循環再使用される。ここで、24及び25はそれぞれ図1に示す赤外測定装置であり、それぞれ第一反応帯及び第二反応帯の前に設置してハイドロフルオロカーบอนの濃度を測定する。また、赤外測定装置24、25はそれぞれ第一反応帯11及び第二反応帯12の後に設置することもでき、この場合には残存するハイドロフルオロカーบอนの濃度を測定することができる。

## 【0030】

上記ハイドロフルオロカーบอนは一般式(1)



(式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ、 $1 \leq x \leq 3$ 、 $1 \leq y \leq 4$ 、 $1 \leq z \leq 7$ であり、かつ $2x + 2 = y + z$ を充たす整数である)で表されるハイドロフルオロカーบอนの少なくとも1種であり、好ましくはトリフルオロメタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンまたはペンタフルオロエタンである。

## 【0031】

これらのハイドロフルオロカーบอนをフッ素ガスと反応させる場合には、混合ガスの組成が爆発範囲の中に入らないことが必要であり、化合物の種類によって値が異なるが、それぞれ爆発範囲の下限值以下の安全な範囲に設定される。

## 【0032】

## 【実施例】

以下に実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## (実施例1)

内径20.6mmφ、長さ500mmのインコネル600製反応器(電気ヒーター加熱方式:フッ素ガスを用い温度600℃で不動体化处理を実施済み)を、



パーフルオロカーボンとしてテトラフルオロメタン 41.8 vol %、フッ化水素 58.2 vol % からなる希釈ガスを 50 NL/h で流しながら、280℃ に昇温し、前記希釈ガスを分岐したガス流の一方へハイドロフルオロカーボンとして 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを 1.0 NL/h 流した。その後、同様に希釈ガスを分岐したガス流のもう一方へフッ素ガスを 2.0 NL/h 供給し直接フッ素化反応を行った。反応器入口ガスの一部を SUS 316 製の空気圧駆動式自動切換バルブにより、加熱された測定セル（窓材：フッ化カルシウム）中に導入し、赤外分光光度計により赤外吸収スペクトルを測定した。

## 【0033】

各化合物の濃度を測定する赤外吸収スペクトルの波長を表 1 に示した。

【表 1】

化合物名	波長
トリフルオロメタン	3033cm <sup>-1</sup> ~ 3037cm <sup>-1</sup>
1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン	2981cm <sup>-1</sup> ~ 2986cm <sup>-1</sup> または 3011cm <sup>-1</sup> ~ 3014cm <sup>-1</sup>
ペンタフルオロエタン	2996cm <sup>-1</sup> ~ 3006cm <sup>-1</sup>
テトラフルオロメタン	1542cm <sup>-1</sup> ~ 1585cm <sup>-1</sup>
ヘキサフルオロエタン	2630cm <sup>-1</sup> ~ 2690cm <sup>-1</sup>
フッ化水素	4228cm <sup>-1</sup> ~ 4235cm <sup>-1</sup>

## 【0034】

反応器入り口ガス中に含まれる成分量を定量したところ、表 2 に示す結果を得た。

【表 2】

化合物名	測定結果
トリフルオロメタン	< 0.1 vol %
1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン	2.0 vol %
ペンタフルオロエタン	< 0.1 vol %
ヘキサフルオロエタン	< 0.1 vol %
テトラフルオロメタン	39.2 vol %
フッ化水素	54.8 vol %

## 【0035】

（実施例 2）

実施例 1 に示した組成の混合ガスを用い、反応器温度 2 8 0 °C にて、直接フッ素化反応を実施した。反応器出口ガスの分析を、実施例 1 と同様の方法で行ったところ表 3 に示す結果を得た。

【表 3】

化合物名	測定結果
トリフルオロメタン	< 0 . 1 v o l %
1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロエタン	< 0 . 1 v o l %
ペンタフルオロエタン	0 . 3 v o l %
ヘキサフルオロエタン	1 . 7 v o l %
テトラフルオロメタン	3 9 . 3 v o l %
フッ化水素	5 8 . 7 v o l %

## 【0 0 3 6】

## (比較例 1)

実施例 1 に示した組成の混合ガスの分析を、従来の方法で分析した。反応器入口ガスをヨウ化カリウム溶液で洗浄し、ガス洗浄瓶の出口ガス量が 5 L となるまでガスを通した。ガス洗浄瓶及びガス量を測定するためのガスメーター内が洗浄後ガスで充分置換された後、洗浄後ガスをフッ素樹脂製バッグに捕集した。洗液の一部を取り、中和滴定及びヨウ素還元滴定を実施することにより混合ガス中のフッ化水素及び  $F_2$  を定量した。また、洗浄後ガスの一部を取りガスクロマトグラフィーによりガス成分の定量を行った。

酸性ガス成分及び各フッ素化合物の濃度は表 4 に示すとおり実施例 1 の結果とほぼ一致したが、反応器入口ガスのサンプリングから、全ての分析結果が出るまでの時間は 1 時間 3 0 分を要した。

## 【0 0 3 7】

【表 4】

化合物名	測定結果
トリフルオロメタン	< 0.1 vol %
1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン	2.0 vol %
ペンタフルオロエタン	< 0.1 vol %
ヘキサフルオロエタン	< 0.1 vol %
テトラフルオロメタン	39.3 vol %
フッ化水素	54.7 vol %
フッ素ガス	4.0 vol %

【0038】

(実施例 3)

実施例 1 と同様の条件で反応を実施した。反応器出口ガスを、自動調整切り替えバルブを備えたサンプル導入システムを用いて測定セル中へ導入し、ガス成分の定量を 15 分ごとに実施した。ガス成分中、燃焼や爆発の危険を避けるために特に濃度管理の必要な、HFC-125 及び HFC-134a について測定した結果を表 5 に示したが、2 成分とも連続して安定した測定結果が得られた。

【0039】

【表 5】

経過時間 (min)	HFC-125 (vol %)	HFC-134a (vol %)
15	< 0.1	< 0.1
30	0.1	< 0.1
45	0.2	< 0.1
60	< 0.1	< 0.1
75	< 0.1	< 0.1
90	0.3	< 0.1
105	0.2	< 0.1
120	0.1	< 0.1
135	< 0.1	< 0.1
150	< 0.1	< 0.1

【0040】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の測定方法は、反応基質としてのハイドロフルオロカーボンと  $F_2$  を使用する直接フッ素化反応において、混合ガス流中のハイドロフルオロカーボン類、パーフルオロカーボン類及び／またはフッ化水素を安全

かつ短時間に定量することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のハイドロフルオロカーボン類の濃度の測定装置の 1 実施形態を示す装置概略図である。

【図 2】 本発明の 1 実施形態を示すパーフルオロカーボンの製造フロー概略図である。

【符号の説明】

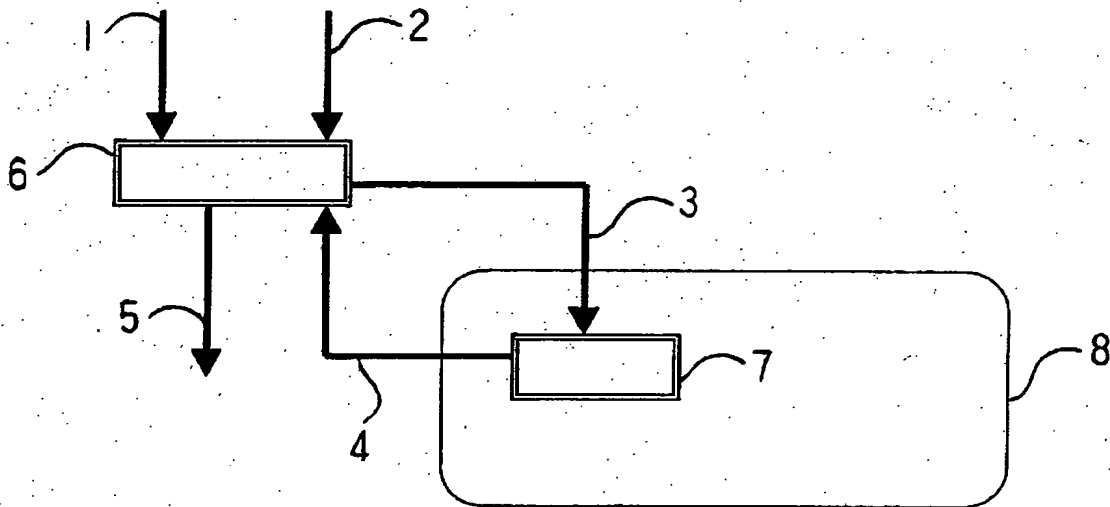
- 1 反応ガス導入管
- 2 パージガス導入管
- 3 ガス導入管
- 4 ガス排出管
- 5 除害ライン
- 6 ガス導入用自動調整切り替えバルブ
- 7 測定セル
- 8 赤外測定装置
- 1 1 第一反応帯
- 1 2 第二反応帯
- 1 3 蒸留、精製工程
- 1 4 第一反応帯に供給されるフッ素ガス
- 1 5 第一反応帯に供給されるハイドロフルオロカーボン
- 1 6 第一反応帯に供給されるガス成分
- 1 7 第一反応帯出口ガス成分
- 1 8 第二反応帯に供給されるフッ素ガス
- 1 9 第二反応帯に供給されるハイドロフルオロカーボン
- 2 0 第二反応帯に供給されるガス成分
- 2 1 第二反応帯出口ガス成分
- 2 2 希釈ガス
- 2 3 蒸留、精製工程へ導かれるガス
- 2 4 赤外測定装置 1

特 2 0 0 0 - 1 2 9 4 1 7

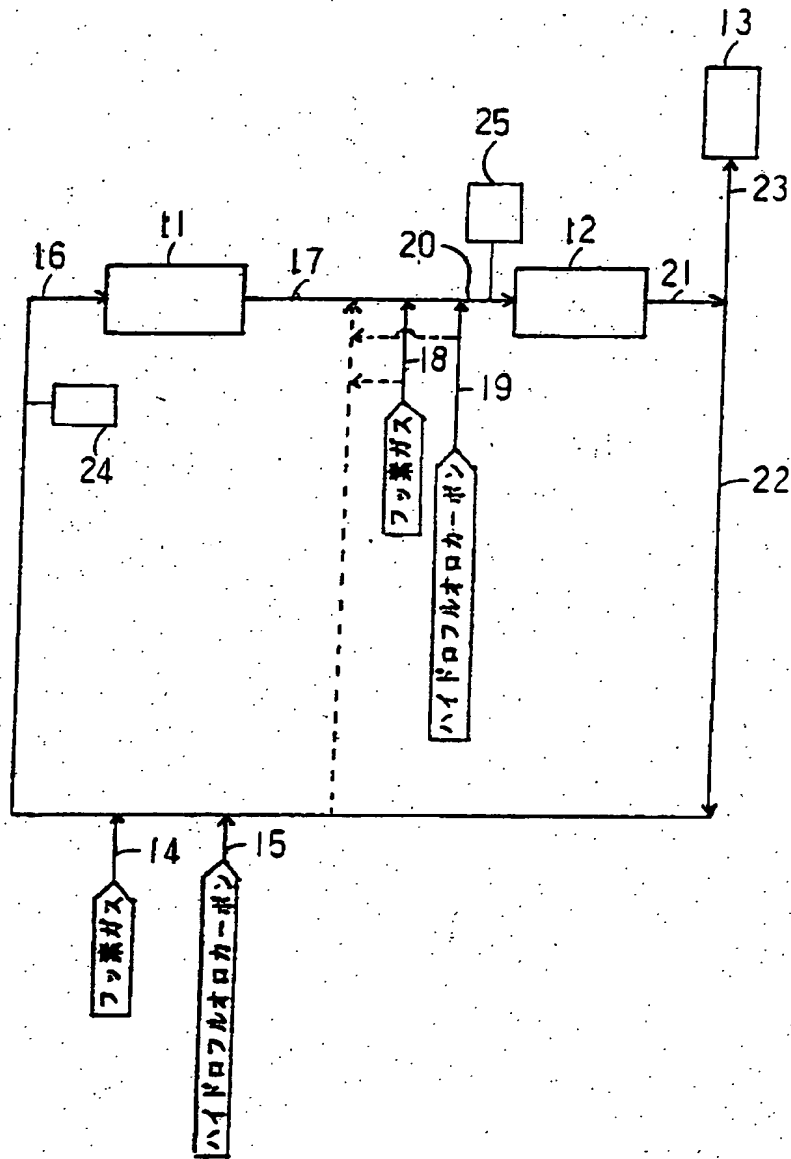
2 5 赤外測定装置 2

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】    パーフルオロカーบอนを製造するプラントにおいて、ハイドロフルオロカーボン濃度を設定された範囲内に制御するために必要とされる迅速、容易かつ精度のよい測定方法及び測定装置を提供する。

【解決手段】    混合ガス中に含まれる少なくとも1種のハイドロフルオロカーบอนの濃度を赤外分光法を用いて測定するハイドロフルオロカーบอนの濃度の測定方法。

【選択図】                      なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-129417
受付番号	50000543279
書類名	特許願
担当官	後藤 正規 6395
作成日	平成12年 5月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 4月28日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100094237
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内
【氏名又は名称】	矢口 平

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社